

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-078609

(43) Date of publication of application : 20.03.1995

(51) Int.Cl:

H01M 4/02

H01M 4/58

(21) Application number : 05-224281

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 09.09.1993

(72) Inventor : TAKADA KAZUNORI

KONDO SHIGEO

YAMAMOTO OSAMU

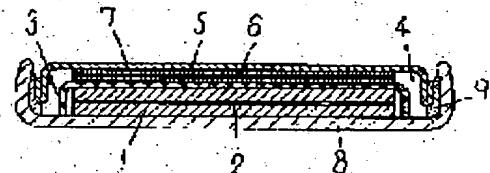
NISHIJIMA SHUMEI

## (54) ELECTROCHEMICAL DEVICE

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrochemical device with high operating cycle performance by using a lithium nitride metal compound as an electrode active material.

**CONSTITUTION:** A lithium secondary battery is fabricated with a negative electrode 1, a nickel mesh 2 which also serves as a current collector and holds the negative electrode 1, a separator 3, an electrolyte 4, a positive electrode 5, a mesh 6 which also serves as a current collector and holds the positive electrode, a cover 7, a case 8, and a gasket 9. As an active material of the lithium secondary battery, a lithium nitride metal compound is used. An electrochemical device with high operating cycle performance can be obtained. The lithium secondary battery with high charge/discharge cycle performance, an electrochemical display device with high operating cycle performance, and an electrical double layer capacitor with high charge/discharge cycle performance can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-78609

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl.  
H 01 M 4/02  
4/58

識別記号 庁内整理番号  
A  
D

F I.

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-224281

(22)出願日 平成5年(1993)9月9日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 山本 治

愛知県一宮市千秋町加茂字郷前13-1

(72)発明者 西島 主明

三重県安芸郡河芸町千里力丘42番19号

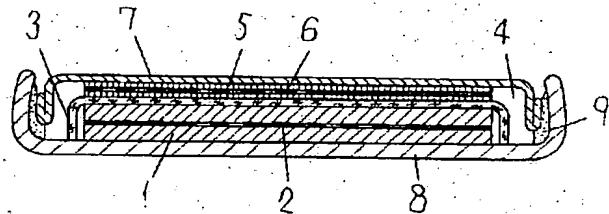
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 電気化学素子

(57)【要約】

【目的】 作動サイクル特性に優れたリチウム二次電池、電気化学表示素子、電気二重層コンデンサ等の電気化学素子を提供する。

【構成】 電気化学素子の電極活性物質として、リチウムニトリド金属化合物を用いるものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の電極と、前記電極間に配されたリチウムイオン伝導性電解質を有する電気化学素子であって、前記一対の電極の少なくとも一方が、リチウムニトリド金属化合物を含むことを特徴とする電気化学素子。

【請求項2】 電気化学素子が、リチウム二次電池である請求項1記載の電気化学素子。

【請求項3】 電気化学素子が、電気化学表示素子である請求項1記載の電気化学素子。

【請求項4】 電気化学素子が、電気二重層コンデンサである請求項1記載の電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池をはじめとした電気化学素子一般に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電気化学素子の電極活物質として用いられる材料としては、例えばリチウム二次電池の正極活物質には $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等の遷移金属酸化物、負極活物質には黒鉛等の各種層状構造をもつ物質の検討が行われている。

【0003】 これらの物質を電極活物質とした場合、その結晶構造が電気化学的な酸化還元サイクルに対して大きな影響を及ぼす。例えば前記の $\text{LiNiO}_2$ 等の遷移金属酸化物の結晶構造は、遷移金属元素イオンに酸素イオンが6配位あるいは4配位で結合した4面体あるいは8面体が稜共有あるいは頂点共有により2次元に広がった層状構造であり、この層間にリチウムがインターラートした構造となっている。このような層状構造をもつ物質に電気化学的な分極を行うと、リチウムイオンが層間に出入りし、電極活物質として作用する。

【0004】 このような層状構造をもつ物質を電極活物質として用いた場合の電気化学反応は、結晶層間へのイオンの出入りのみの、いわゆるトポキミカルな反応が起こり、その結果、結晶構造の大きな変化が起こらないため、電気化学的な酸化還元反応サイクルの繰り返しに対し高い可逆性を示す。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら遷移金属酸化物を電極活物質として用いた場合には、以下に述べる解決すべき課題がある。

【0006】 遷移金属酸化物や黒鉛の結晶は前記のような2次元構造をもっているが、現実に電極活物質として用いられる材料は有限の大きさしかもっておらず、材料表面では2次元構造が途切れ、 $\text{LiNiO}_2$ 等の遷移金属酸化物の場合、酸素イオンは、 $-\text{OH}$ や $-\text{OLi}$ 、あるいはその他の末端基で「ターミネート」された状態となっている。

【0007】 したがって、このような物質を電極活物質として用いた場合の電気化学反応は、層間への $\text{Li}^+$ イオ

ンのインターラート・デインターラート反応の他に、末端基の $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ などに起因する反応が生じる。このような表面状態が電気化学素子の作動サイクルによりあるいは保存中に変化し、その結果、 $\text{Li}^+$ イオンのインターラート・デインターラート反応を阻害しやすい末端基が生成し、電極/電解質界面でのインピーダンスを増加させ、電気化学反応が円滑に行われなくなり、電池の場合には充放電容量の低下など性能劣化を生じさせる。

【0008】 以上、層状構造をもつ物質として遷移金属酸化物を例にとって説明を行ったが、同じく $\text{C}_6$ の6角形が2次元状に広がった層状構造をもつ黒鉛の場合も、表面はキノン基、ケトン基等数々の末端基が結合した状態となっている。黒鉛材料はリチウム二次電池の負極活物質としての検討が進められているが、黒鉛材料をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合も上記の遷移金属酸化物と同様に、充放電サイクルにより末端基に変化が生じ、電池の性能劣化が起こる。この際、末端基の種類が黒鉛の履歴によって種々変化し、本来の充放電反応の他に起こる副反応も種々に変化する。その結果例えば、以下のような課題を呈する。

【0009】 一般に黒鉛表面の末端基は電気化学的な還元により還元されやすいものが多く、第1回目の充電反応においては、末端基と電解液が関係した電気化学的還元に起因するガス発生が生じる。その結果、充電初期に電池内圧が上昇してしまうという課題を有していた。

【0010】 以上、遷移金属酸化物、黒鉛を例にとり説明したように、層状構造を有する材料を電極活物質として電気化学素子を構成した場合、末端基が関与する反応により性能劣化が生じる課題がある。

【0011】 本発明は、以上の課題を解決し、末端基の反応に起因する課題を解決することのできる電気化学素子を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電気化学素子、例えばリチウム二次電池の電極活物質としてリチウムニトリド金属化合物を用いるものである。さらに又電気化学表示素子あるいは電気二重層コンデンサの電極活物質としてリチウムニトリド金属化合物を用いるものである。

## 【0013】

【作用】 リチウムニトリド金属化合物は、ニトリド金属イオンが一次元の鎖状の構造を形成し、その鎖の間にリチウムイオンが存在する構造となっている。例えばニトリド鉄酸リチウムを例にとると、 $[\text{FeN}_2]^{3-}$ の4面体が一次元の鎖を形成している。したがって、末端基はこの1次元鎖の両端にしか存在しない。その結果、末端基の数は、2次元層状構造を有する物質に比べて少ないものとなり、末端基の影響を少なくすることができる。

【0014】 その結果、このような物質を電極活物質と

して用いることで、充放電サイクル特性などの作動サイクル特性に優れ、ガス発生等の副反応による問題の少ない電気化学素子を構成することができる。

【0015】また、リチウムイオン伝導性電解質を用いた電気化学素子には、リチウム二次電池、電気化学表示素子、CO<sub>2</sub>などの化学センサなどが挙げられるが、中でもリチウム二次電池は作動サイクルにともない素子を流れる電気量が大きなものであり、上記で述べた末端基の変化が素子の性能に大きく影響しやすい。そのため、電気化学素子がリチウム二次電池であり、その電極活物質としてリチウムニトリド金属化合物を用いた場合、特にその効果が大きい。

【0016】また、電気化学素子が電気化学表示素子あるいは電気二重層コンデンサの場合には、作動時の電気量は小さなものであるものの、作動サイクルの繰り返しが大きなものとなるため、やはり末端基の変化による性能劣化が起こりやすい。そのため電気化学表示素子あるいは電気二重層コンデンサの電極活物質としてリチウムニトリド金属化合物を用いた場合にも、その効果は大きい。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0018】(実施例1) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトロド鉄酸リチウムを負極活物質として用い、電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明する。

【0019】Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトロド鉄酸リチウムは、以下の方法で合成した。市販試薬特級の窒化リチウム(Li<sub>3</sub>N)と金属鉄をモル比で1:1の割合で混合し、この混合物を鉄製坩堝中にいれ、少量の水素を含む窒素気流中900°Cで6時間焼成し、Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトロド鉄酸リチウムを得た。

【0020】このようにして得たニトロド鉄酸リチウムに、導電材として纖維状黒鉛を5wt%混合し、さらに結着材としてフッ素樹脂1wt%を混合し、リチウム二次電池の負極材料とした。この負極材料100mgを18mmφの直径に金属銅メッシュに充填して、負極を得た。

【0021】このリチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を用いた。正極活物質であるコバルト酸リチウムは、酸化コバルトと、炭酸リチウムを式量比で2:1の比となるように混合し、大気中700°Cで焼成することで合成した。

【0022】このようにして得たコバルト酸リチウムに、上記と同様に導電材として纖維状黒鉛、結着材としてポリ4フッ化エチレン(PTFE)を混合し、正極材料とした。この正極材料1000mgを18mmφの直径にハイクロムステンレスメッシュに充填し、正極とした。

【0023】電解質は、プロピレンカーボネート(PC)

とジメトキシエタン(DME)を1:1の比率で混合した混合溶媒に、6フッ化リチウムリン(LiPF<sub>6</sub>)を1.0モル(M)の濃度となるよう溶解したものを用いた。

【0024】これらの正極、負極、電解質を用い、セパレータとしては厚さ50μmのポリプロピレンの微多孔質膜を用い、図1に示すような断面を持つリチウム電池を構成した。図1において、1は負極、2は集電体を兼ね負極を保持するためのニッケルメッシュ、3はセパレータ、4は電解液、5は正極、6は集電体を兼ね正極を保持するためのハイクロムステンレス鋼のメッシュ、7、8はステンレス製のカバーとケースであり、ガスケット9を介してケース8でカバー7周縁をかしめつけて封口し、試験電池を作製した。

【0025】なおこの電池は、負極活物質であるニトロド鉄酸リチウムの特性を評価するために極端な負極容量規制の構成とした。

【0026】このようにして得たリチウム二次電池を用いて、100mAの電流密度で充放電サイクル試験を行った。その結果得られたリチウム二次電池の充放電曲線を図2に示すが、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に変化はほとんどみられなかった。

【0027】次に比較のために負極活物質として黒鉛を用いたリチウム二次電池を以下の方法で構成した。

【0028】負極活物質として用いた黒鉛には球状黒鉛を用いた。この黒鉛材料を用いた以外は、上記と同様の方法でリチウム二次電池を構成した。

【0029】このリチウム二次電池を用いて、上記と同様の充放電サイクル試験を行った。その結果、負極活物質として黒鉛を用いたリチウム二次電池は充電末期において、充電曲線に乱れが生じ、また放電することができなかつた。電池を分解してその原因を調べたところ、電解質量が極端に少ないものとなっており、電池充電にともなうガス発生により負極表面にガス層が生成していたことがわかった。

【0030】次にガス発生の影響を取り除くために、比較例による電池を封口する以前に予備充電し、その後に封口して試験電池を作製した。

【0031】この電池を用いて上記と同様の充放電サイクル試験を行った。その結果、300サイクル経過後の充放電容量は初期の容量の約60%まで低下した。

【0032】以上のように、本発明によると予備充電が不要でかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0033】(実施例2) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、ニトロド鉄酸リチウムを正極活物質として用い、電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明する。

【0034】ニトロド鉄酸リチウムとしては、実施例1と同様の方法で得たものを用いた。このようにして得たニトロド鉄酸リチウムに、導電材として纖維状黒鉛を5wt%

t%混合し、さらに結着材としてPTFE1wt%を混合し、リチウム二次電池の正極材料とした。この正極材料50mgを18mmφの直径にハイクロムステンレス鋼のメッシュに充填して正極を得た。

【0035】リチウム二次電池の負極活物質としては金属リチウム箔を用いた。電解質は、実施例1と同様のものを用いた。

【0036】これらの正極、負極、電解質を用い、セバレータとしては厚さ50μmのポリプロピレン微多孔質膜を用い、実施例1と同様のリチウム二次電池を構成した。なお、本実施例におけるリチウム二次電池は、ニトリド鉄酸リチウムの正極活物質としての特性を評価するために、極端な正極容量規制の構成とした。

【0037】このようにして得たリチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電サイクル試験を行った。その結果得られた充放電曲線を図3に示す。充放電サイクル試験を続けたところ、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はあらわれず、本発明によると、優れた充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0038】(実施例3) 本実施例においては、実施例2と同様にリチウムニトリド金属化合物として、ニトリド鉄酸リチウムを正極活物質として用い、電解質としてリチウムイオン導電性固体電解質を用い、電気化学素子として全固体リチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0039】電解質としては、以下の方法で合成した非晶質リチウムイオン導電性固体電解質を用いた。 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{SiS}_2$ を式量比で3:2の比で混合し、Ar気流中で溶融した。この融液を液体窒素中に注ぎ込み急冷し、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質リチウムイオン導電性固体電解質を合成した。

【0040】ニトリド鉄酸リチウムとしては、実施例1と同様の方法で得たものを用いた。このようにして得たニトリド鉄酸リチウムに、導電材として纖維状黒鉛を5wt%混合し、さらに上記で得た固体電解質50wt%を加え、全固体リチウム二次電池の正極材料とした。この正極材料50mgを18mmφの径にハイクロムステンレススティール製のメッシュに充填し、正極を得た。

【0041】リチウム二次電池の負極活物質としては、金属リチウム箔を用いた。これらの正極、負極、電解質を用い、図4に示す断面構造をもつ全固体リチウム二次電池を構成した。但し、図4において、10は正極、11は固体電解質層、12は負極であり、リード端子13、14をカーボンペースト15により接着の後、全体をエポキシ系樹脂16により封止した。

【0042】このようにして得た全固体リチウム二次電池を用いて、 $100\mu\text{A}$ の定電流で充放電サイクル試験を行った。その結果、300サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化は表れず、本発明に

よるとサイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0043】(実施例4) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、実施例1で用いた $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ で表されるニトリド鉄酸リチウムを電極活物質として用い、電気化学素子として電気化学表示素子を構成した例について説明を行う。

【0044】ニトリド鉄酸リチウムは、実施例1と同様の方法で合成した。本実施例により構成した電気化学表示素子の断面図を図5に示す。

【0045】表示極としては、酸化タンクステンを用いた。ガラス基板17上に透明電極としてITO層18を電子ビーム蒸着法により形成し、さらに酸化タンクステン層19をEB蒸着法により形成した。

【0046】一方、リード端子20をガラス半田21で取り付けたガラスケース22中に、ニトリド鉄酸リチウムを10mgに導電材としてカーボン5mg、結着材としてPTFEを加えた合材をステンレスメッシュ23を中心に加圧成形して作製した対極24をいれ、光反射板として多孔性セラミック板25、電解質26としてプロピレンカーボネートに1Mの $\text{LiClO}_4$ を溶解させたものを充填し、紫外線硬化樹脂27で封止した。

【0047】この電気化学表示素子を用いて、+2.5V(200msec), 0V(200msec)のパルス電圧印加による着色・消色の作動サイクル試験を行った。その結果、 $5 \times 10^5$ サイクルまで行った着色・消色サイクルにおいても素子は安定に動作した。

【0048】比較例として、対極に、上記で用いたニトリド鉄酸リチウムに代えて同じくトボケミカルな反応を生じる活物質としてタンクステン酸ブロンズを用いた電気化学表示素子を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

【0049】タンクステン酸ブロンズは、酸化タンクステン(WO<sub>3</sub>)とn-ブチルリチウムを反応させることにより合成した。シクロヘキサンで希釈したn-ブチルリチウム中に酸化タンクステンを少量ずつ浸漬し、酸化タンクステンの結晶中に $\text{Li}^+$ イオンをインターラートし、 $\text{LiW}_3$ で表されるタンクステン酸ブロンズを合成した。その後得られたタンクステン酸ブロンズをシクロヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥しタンクステン酸ブロンズを得た。

【0050】このようにして得たタンクステン酸ブロンズをニトリド鉄酸リチウムに代えて用いた以外は、実施例4と同様の方法により電気化学表示素子を構成した。

【0051】得られた電気化学表示素子を用いて上記と同様の作動サイクル試験を行った。その結果、2000サイクル経過後には発色・消色が安定して行われなくなった。その原因を探るために作動サイクル時の単極電位の測定を行ったところ、作動サイクルにともない対極の電位挙動が変化しており、その結果発色・消色が安定して

7  
行われなくなったことによるものとわかった。

【0052】以上の結果より、本発明によると作動サイクル特性に優れた電気化学表示素子が得られることがわかった。

【0053】(実施例5)本実施例においては、電気化学素子として電気二重層コンデンサを構成した例について説明を行う。

【0054】電気二重層コンデンサには、両極に分極性電極を用いた無極性のものと、一方の電極に分極性電極を用い、他方には非分極性電極を用いた有極性のものとがある。本実施例においては、非分極性電極にリチウムニトリド金属化合物を用いて有極性電気二重層コンデンサを構成し、非分極性電極に金属リチウムを用いた有極性電気二重層コンデンサ、非分極性電極を用いない無極性電気二重層コンデンサとの比較を行った。

【0055】非分極性電極に用いられるリチウムニトリド金属化合物としては、実施例1で用いたLi<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトリド鉄酸リチウムを用いた。このニトリド鉄酸リチウムに、実施例1と同様に導電材として繊維状黒鉛を5wt%混合し、さらに接着材としてフッ素樹脂1wt%を混合し、非分極性電極の電極材料とした。このようにして得た非分極性電極材料を100μmの厚みに圧延し、18mmφの径に打ち抜きハイクロムステンレスメッシュに充填して非分極性電極とした。

【0056】分極性電極には、高表面積炭素材料を用いた。高表面積炭素材料に接着材としてフッ素樹脂を3wt%加え混練後、1mmの厚みに圧延し、同様に18mmφの径に打ち抜きハイクロムステンレスメッシュに充填し分極性電極とした。

【0057】上記で得た非分極性電極ならびに分極性電極を用い、本実施例により構成した電気二重層コンデンサの断面図を図6に示す。

【0058】図6において、28は非分極性電極、29は集電体を兼ね非分極性電極を保持するためのハイクロムステンレスメッシュ、30は厚さ100μmのセバレータ、31は電解液、32は分極性電極、33は集電体を兼ね分極性電極を保持するためのハイクロムステンレスメッシュ、34、35はステンレス製の電槽であり、ガスケット36を介して封口し、電気二重層コンデンサを作製した。

【0059】このようにして得た電気二重層コンデンサを用い、10mAの電流値で0V～+3Vの電圧範囲で定電流充放電を行った。その結果、10000サイクル経過後も充放電曲線に変化はみられなかった。

【0060】比較例として、非分極性電極としてニトリド鉄酸リチウムに代えて層状構造を有する化合物として、二硫化チタンを用い、これを実施例4と同様にn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液に浸漬することでリチウムをインタークレートした二硫化チタン(LiT<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)を用いた以外は上記と同様に有極性電気二重層コンデン

8  
サを構成した。

【0061】この電気二重層コンデンサを用いて、上記と同様に充放電を行ったところ、4000サイクルを過ぎた辺りから充放電曲線に乱れが生じた。

【0062】また、比較例として非分極性電極を用いず、両極とも高表面積炭素材料よりなる分極性電極を用い、上記と同様の方法で無極性電気二重層コンデンサを構成した。このようにして得た電気二重層コンデンサを用い、上記と同様の方法で充放電試験を行った。その結果、このようにして得られた無極性電気二重層コンデンサは、上記実施例における有極性電気二重層コンデンサ、あるいは比較例として挙げたLi<sub>2</sub>TiS<sub>2</sub>を非分極性電極として用いた有極性電気二重層コンデンサに比べて、容量が小さなものであることがわかった。

【0063】以上の結果より、本発明によると作動サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサが得られることがわかった。

【0064】(実施例6)本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、実施例1で用いたLi<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトリド鉄酸リチウムに代えてLi<sub>4</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトリド鉄酸リチウムを負極活物質として用い、実施例1と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明する。

【0065】Li<sub>4</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトリド鉄酸リチウムは、以下の方法で合成した。金属リチウムを鉄製坩堝中にいれ、窒素気流中900℃で加熱し溶融した。この温度で5時間加熱し、その後融液を水冷した鉄板上に流だしLi<sub>4</sub>FeN<sub>2</sub>で表されるニトリド鉄酸リチウムを合成した。

【0066】このようにして得たニトリド鉄酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0067】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例1と同様の充放電試験を行った。

【0068】その結果、充放電電圧、充放電容量は実施例1で得たリチウム二次電池に比べ変化したもの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0069】(実施例7)本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、Li<sub>2</sub>CoNで表されるニトリドコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0070】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った。

【0071】その結果得られた充放電曲線は図7に示すように、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化した。充放電サイクル試験を続

けた結果、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0072】(実施例8) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、実施例7と同様にニトリドコバルト酸リチウムを、その組成をさまざまに変化させたものを用意し、これを正極活物質として実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0073】ニトリドコバルト酸リチウムとしては、 $Li_{2+x}Co_{1-x}N$  ( $x=0.25, 0.40$ ) で表されるものを合成した。

【0074】このようにして得たニトリドコバルト酸リチウムを正極活物質として用い、リチウム二次電池を構成して、実施例2と同様の充放電試験を行った。

【0075】その結果得られた充放電曲線を図8 ( $x=0.25$ のもの)、図9 ( $x=0.40$ のもの)に示す。

【0076】充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池、あるいは同様にニトリドコバルト酸リチウムを用いた実施例7で得たリチウム二次電池に比べ変化した。充放電サイクル試験を続けた結果、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0077】(実施例9) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_2CuN$ で表されるニトリド銅酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0078】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った。

【0079】その結果得られた充放電曲線を図10に示す。図10から明らかなように充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化した。充放電サイクル試験を続けた結果、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0080】(実施例10) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_3MnN_2$ で表されるニトリドマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0081】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った。

【0082】その結果得られた充放電曲線を図11に示す。その充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化した。充放電サイクル試験を続

けた結果、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0083】(実施例11) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_3MnN_3$ で表されるニトリドマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0084】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った。

【0085】その結果得られた充放電曲線を図12に示す。その充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化した。充放電サイクル試験を続けた結果、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0086】(実施例12) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_2NiN$ で表されるニトリドマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0087】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化したもの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0088】(実施例13) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_3Sr_3Ni_4N_4$ で表されるニトリドマンガン酸リチウムを負極活物質として用いた以外は、実施例1と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0089】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例1と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例1で得たリチウム二次電池に比べ変化したもの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0090】(実施例14) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_7MnN_4$ で表されるニトリドマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0091】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に

11

比べ変化したものの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0092】(実施例15) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_6\text{CrN}_4$ で表されるニトリドクロム酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0093】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化したものの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0094】(実施例16) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_7\text{VN}_4$ で表されるニトリドバナジン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0095】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化したものの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0096】(実施例17) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_6\text{MoN}_4$ で表されるニトリドモリブデン酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した。

【0097】このようにして得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行った結果、充放電電圧、充放電容量は実施例2で得たリチウム二次電池に比べ変化したものの、500サイクルまで行った充放電サイクル試験でも充放電曲線に大きな変化はみられず、本発明によると充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0098】なお、本発明の実施例においては、リチウムニトリド金属化合物を形成する金属元素としてFe、C<sub>o</sub>、Cu、Mn、Cr、V、Mo等について説明を行ったが、実施例には挙げなかつたW、Nb等を金属元素としたリチウムニトリド金属化合物、また4元系以上の多元系ニトリド遷移金属酸リチウムを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はリチウムニトリド金属化合物を形成する金属として実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0099】また、本発明の実施例においては、リチウム

12

ニトリド金属化合物を用いた電気化学素子として、リチウム二次電池、全固体リチウム二次電池、電気化学表示素子、電気二重層コンデンサのみについて説明を行い、また電気化学素子に用いられる電解質としても有機溶媒電解質、あるいは硫化物ガラス固体電解質を用いたものについて説明を行ったが、そのほか電気化学素子としては化学センサなどの他の電気化学素子を構成した場合も、また電解質として高分子固体電解質などリチウムイオンを可動イオンとする他の電解質を用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は電気化学素子、あるいは電解質としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0100】

【発明の効果】以上のようにリチウムニトリド金属化合物を電極活物質として用いることにより、作動サイクル特性に優れた電気化学素子を得ることができ、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池、作動サイクル特性に優れた電気化学表示素子、充放電サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサ等を得ることができた。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の断面図

【図2】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図3】本発明の一実施例におけるリチウム電池の充放電曲線図

【図4】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の断面図

【図5】本発明の一実施例における電気化学表示素子の断面図

【図6】本発明の一実施例における電気二重層コンデンサの断面図

【図7】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図8】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図9】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図10】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図11】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

【図12】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線図

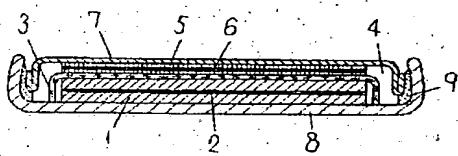
【符号の説明】

1. 負極
2. 負極集電体
3. セパレータ
4. 電解液
5. 正極

13

- 6 正極集電体  
 7 電槽  
 8 電槽  
 9 ガスケット  
 10 正極  
 11 固体電解質層  
 12 負極  
 13 リード端子  
 14 リード端子  
 15 カーボンベースト  
 16 樹脂封止  
 17 ガラス基板  
 18 透明電極  
 19 酸化タンクステン層  
 20 リード端子  
 21 ガラス半田

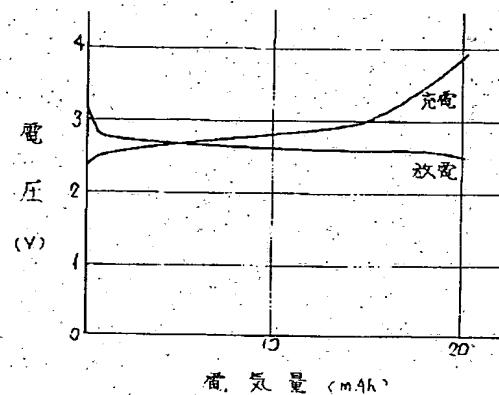
【図1】



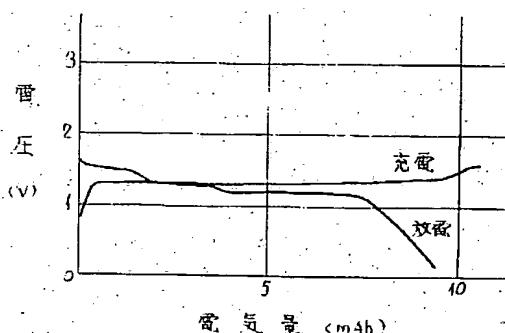
14

- 22 ガラスケース  
 23 ステンレスメッシュ  
 24 対極  
 25 反射板  
 26 電解質  
 27 紫外線硬化樹脂封止  
 28 非分極性電極  
 29 集電体  
 30 セパレータ  
 10 31 電解液  
 32 分極性電極  
 33 集電体  
 34 電槽  
 35 電槽  
 36 ガスケット

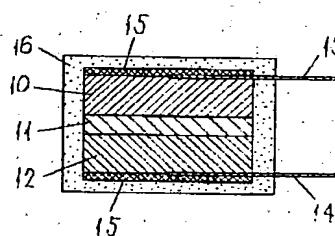
【図2】



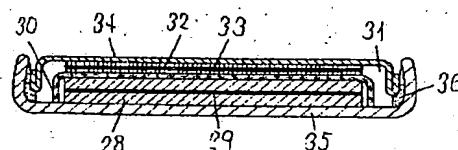
【図3】



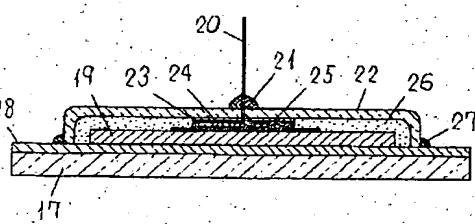
【図4】



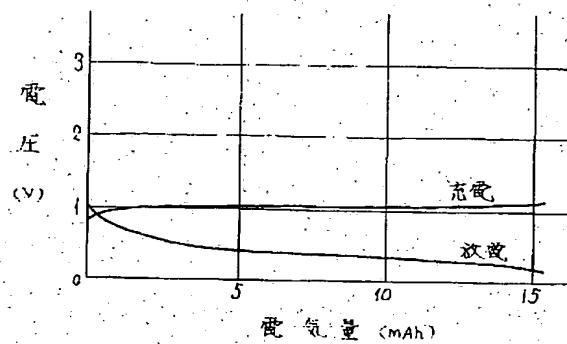
【図6】



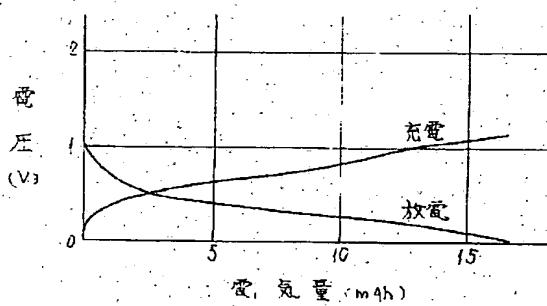
【図5】



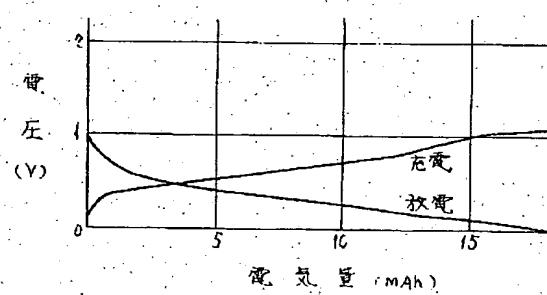
【図7】



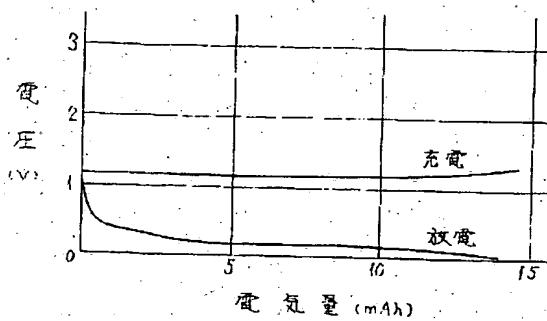
【図8】



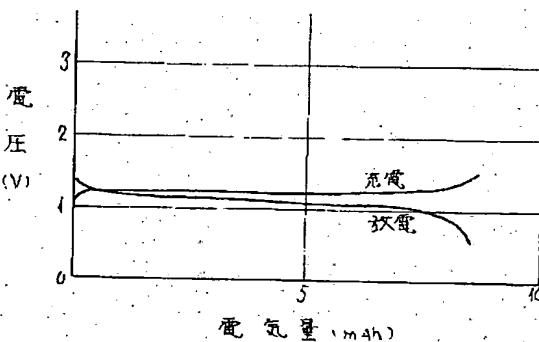
【図9】



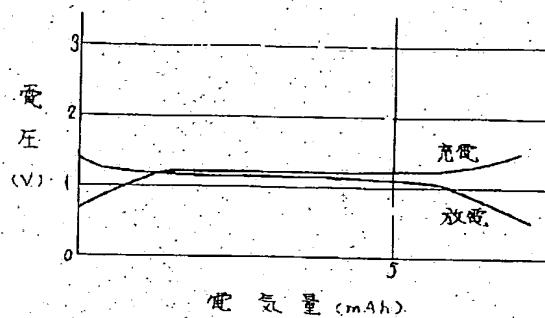
【図10】



【図11】



【図12】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)6月18日

【公開番号】特開平7-78609

【公開日】平成7年(1995)3月20日

【年通号数】公開特許公報7-787

【出願番号】特願平5-224281

【国際特許分類第6版】

H01M 4/02

4/58

【F.I.】

H01M 4/02

A

D

4/58

【手続補正書】

【提出日】平成10年3月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0.020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】このようにして得たニトリド鉄酸リチウムに、導電材として繊維状黒鉛を5wt%混合し、さらに結着材としてフッ素樹脂1wt%を混合し、リチウム二次電池の負極材料とした。この負極材料100mgを18mmφの直径にニッケルメッシュに充填して、負極を得た。